

Verfahren und Vorrichtung zur Durchführung chemischer Reaktionen mittels eines Mikrostruktur-Lamellenmischers

Publication number: JP11514574 (T)

Publication date: 1999-12-14

Inventor(s):

Applicant(s):

Classification:

- international: B01F13/00; B01F3/08; B01F5/02; B01F5/06; B01J19/00; B01J19/18; B01J19/24; B01F13/00; B01F3/08; B01F5/02; B01F5/06; B01J19/00; B01J19/18; B01J19/24; (IPC1-7): B01F3/08; B01F5/06; B01J19/00; B01J19/24

- European: B01F13/00M2B; B01F13/00M2C; B01F5/02C; B01F5/06B3C4; B01J19/00R; B01J19/18; B01J19/24D

Application number: JP19960517796T 19961024

Priority number(s): DE19951041266 19951106; WO1996EP04665 19961024

Also published as:

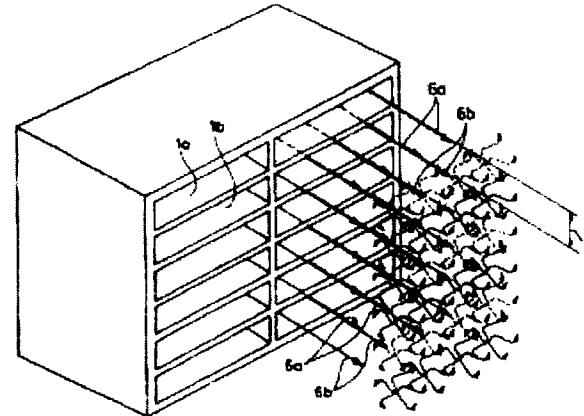
- DE19541266 (A1)
- US6299657 (B1)
- US6264900 (B1)
- EP0859660 (A1)
- WO9717130 (A1)

[more >>](#)

Abstract not available for JP 11514574 (T)

Abstract of corresponding document: **DE 19541266 (A1)**

Described is a method of carrying out a reaction between at least two reactants (A, B) each of which is divided by an array of slit-shaped microchannels (1a, 1b) into separate laminae of fluid which subsequently emerge into a common mixing and reaction chamber. The laminae of fluid have a thickness of < 1000 μ m, preferably < 100 μ m, and a width:thickness ratio of at least 10. The invention calls for the reactants (A, B) to be made to emerge into the mixing/reaction chamber as thin laminae of fluid (6a, 6b), each lamina (6a) of reactant A being fed into the mixing/reaction chamber in the immediate vicinity of a lamina (6b) of reactant B. The adjacent laminae (6a, 6b) subsequently mix in the chamber by diffusion and/or turbulence. The mixing process is thus accelerated significantly compared to conventional reactors. With rapid chemical reactions, this enables the formation of undesired side-products or further-reaction products to be avoided to a considerable extent.



Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide



⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift

⑯ DE 195 41 266 A 1

⑯ Int. Cl. 6:

B 01 J 10/00

B 01 F 5/06

DE 195 41 266 A 1

⑯ Anmelder:

Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE;
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 76133
Karlsruhe, DE

⑯ Vertreter:

Gremm, J., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., 51467 Bergisch
Gladbach

⑯ Erfinder:

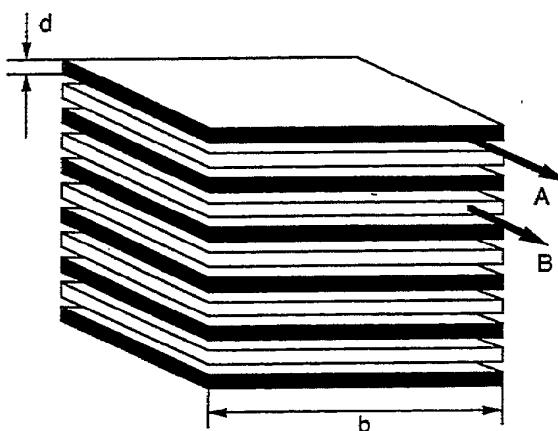
Schubert, Klaus, Dr., 76227 Karlsruhe, DE; Bier,
Wilhelm, Dr., 76344 Eggenstein, DE; Linder, Gerd,
Dr., 76149 Karlsruhe, DE; Herrmann, Erhard, Dr.,
51375 Leverkusen, DE; Koglin, Bernd, Prof. Dr., 51467
Bergisch Gladbach, DE; Menzel, Thomas, Dr., 40723
Hilden, DE; Maul, Christine, Dr., 51067 Köln, DE

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 37 09 278 C2
DE 44 16 343 A1
DE 39 26 466 A1
DE 39 26 466 A1
DE 31 14 195 A1
WO 91 16 970 A1

⑯ Verfahren und Vorrichtung zur Durchführung chemischer Reaktionen mittels eines
Mikrostruktur-Lamellenmischers

⑯ Bei dem Reaktionsverfahren werden mindestens zwei Edukte A, B durch eine ihnen jeweils zugeordnete Schar von schlitzförmigen Mikrokanälen 1a, 1b in räumlich getrennte Fluidlamellen aufgeteilt, die anschließend in einen gemeinsamen Misch- und Reaktionsraum 4 austreten. Die Fluidlamellen haben dabei eine Dicke < 1000 µm, vorzugsweise < 100 µm, bei einem Breiten/Dickenverhältnis von mindestens 10. Wesentlich ist dabei, daß man die Edukte A, B als dünne Fluidlamellen 6a, 6b in den Misch/Reaktionsraum 4 austreten läßt, wobei jede Fluidlamelle 6a eines Edukts A in unmittelbarer Nachbarschaft zu einer Fluidlamelle 6b eines anderen Edukts B in den Misch/Reaktionsraum 4 geführt wird. Die benachbarten Fluidlamellen 6a, 6b vermischen sich dann anschließend durch Diffusion und/oder Turbulenz. Dadurch wird der Vermischungsvorgang im Vergleich zu konventionellen Reaktoren wesentlich beschleunigt. Bei schnellen chemischen Reaktionen wird auf diese Weise die Bildung von unerwünschten Neben- bzw. Folgeprodukten weitgehend verhindert.



DE 195 41 266 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 03.97 702 019/368

17/23

Beschreibung

Zur Durchführung einer chemischen Reaktion in kontinuierlicher Fahrweise müssen die Reaktionspartner kontinuierlich einem chemischen Reaktor zugeführt werden und mit Hilfe eines Mischorgans (Mischers) innig in Kontakt gebracht, d. h. gut vermischt werden. Ein einfacher Reaktor ist z. B. ein Behälter mit einem Rührer als Mischorgan. Im Regelfall laufen im Reaktor bei Kontakt der Reaktanden mehrere Reaktionen, sogenannte Haupt- und Nebenreaktionen ab. Dabei ist es Ziel des Verfahrensingenieurs, die Reaktionen und damit auch die Vermischung so zu führen, daß selektiv eine möglichst hohe Ausbeute an erwünschtem Produkt erzielt wird.

Die Güte der Vermischung und der Einfluß des Mischorgans auf die Ausbeute an erwünschtem Produkt hängt dabei in großem Maße vom Verhältnis der durch die Reaktionskinetik gegebenen chemischen Reaktionsgeschwindigkeit zur Mischgeschwindigkeit ab. Handelt es sich bei den chemischen Reaktionen um langsame Reaktionen, so ist die chemische Reaktion in der Regel wesentlich langsamer als die Vermischung. Die Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit und die Ausbeute an erwünschtem Produkt wird dann durch den langsamsten Schritt, nämlich die Kinetiken der ablaufenden chemischen Reaktionen, und dazu durch das globale Vermischungsverhalten (Verweilzeitverteilung, Makromischung) des verwendeten chemischen Reaktors bestimmt. Liegen die chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten und die Vermischungsgeschwindigkeit in der gleichen Größenordnung, so kommt es zu komplexen Wechselwirkungen zwischen den Kinetiken der Reaktionen und dem lokalen, durch die Turbulenz bestimmten Vermischungsverhalten im verwendeten Reaktor und am Mischorgan (Mikromischung). Tritt der Fall ein, daß die chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten wesentlich schneller sind als die Mischgeschwindigkeit, so werden die Brutto-Geschwindigkeiten der ablaufenden Reaktionen und die Ausbeuten im wesentlichen durch die Vermischung, d. h. durch das lokale, zeitabhängige Geschwindigkeits- und Konzentrationsfeld der Reaktanden, d. h. die Turbulenzstruktur im Reaktor bzw. am Mischorgan bestimmt [1].

Nach dem Stand der Technik werden zur Durchführung schneller Reaktionen in Konti-Fahrweise eine Reihe von Mischorganen eingesetzt. Man kann hier unterscheiden zwischen dynamischen Mischern, wie z. B. Rührer, Turbinen oder Rotor-Stator-Systemen, statischen Mischern, wie z. B. Kenics-Mischern, Schaschlik-Mischern oder SMV-Mischern und Strahlmischern, wie z. B. Düsenmischern oder T-Mischern [2-4].

Bevorzugt werden zur schnellen Vermischung der Ausgangsstoffe bei schnellen Reaktionen mit unerwünschten Folge- bzw. Nebenreaktionen Düsenmischer eingesetzt.

Bei Strahl- bzw. Düsenmischern wird eine der beiden Ausgangskomponenten mit hoher Strömungsgeschwindigkeit in die andere Komponente verdüst (s. Fig. 1). Dabei wird die kinetische Energie des eingedüsten Strahles (B) im wesentlichen hinter der Düse dissipiert, d. h. durch turbulenten Zerfall des Strahles in Wirbel und weiteren turbulenten Zerfall der Wirbel in immer kleinere Wirbel in Wärme umgewandelt. In den Wirbeln sind jeweils die Ausgangskomponenten enthalten, die in den Fluidballen nebeneinander vorliegen (Makromischung). Zwar tritt an den Rändern dieser zunächst größeren Strukturen zu Beginn des turbulenten Wirbelzer-

falls eine geringe Mischung durch Diffusion auf. Die vollständige Vermischung wird jedoch erst erreicht, wenn der Wirbelzerfall soweit fortgeschritten ist, daß mit Erreichen von Wirbelgrößen in der Größenordnung des Konzentrations-Mikromaaßes (Batchelor-Länge) [5, 6] die Diffusion schnell genug ist, um die Ausgangskomponenten in den Wirbeln vollständig miteinander zu vermischen. Die für die vollständige Vermischung nötige Mischzeit hängt neben den Stoffdaten und der Geometrie der Apparatur im wesentlichen von der spezifischen Energiedissipationsrate ab.

Die Vermischungsvorgänge bei den häufig zur Anwendung kommenden Mischern nach dem Stand der Technik sind prinzipiell ähnlich (bei dynamischen Mischern und Statikmischern werden die Wirbel noch zusätzlich mechanisch zerteilt bei allerdings in der Regel wesentlich niedrigeren spezifischen Energiedissipationsraten). Dies bedeutet, daß bei den nach dem Stand der Technik verwendeten Mischern bis zur vollständigen Vermischung durch Diffusion immer die Zeit des Wirbelzerfalls vergeht. Für sehr schnelle Reaktionen bedeutet dies, daß entweder sehr hohe Energiedissipationsraten eingestellt werden müssen, um unerwünschte Neben- und Folgereaktionen zu vermeiden oder bei Reaktionen mit noch größeren Reaktionsgeschwindigkeiten die entsprechenden Reaktionen nicht optimal, d. h. nur unter Neben- bzw. Folgeproduktbildung, durchgeführt werden.

Ausgehend von diesem Stand der Technik besteht die Aufgabe der Erfindung in der Bereitstellung eines Verfahrens und einer Vorrichtung, bei der die Mischung schnell erfolgt und die Bildung von Folge- bzw. Nebenprodukten unterdrückt bzw. reduziert wird. Dabei muß erreicht werden, daß die Edukte homogen miteinander gemischt werden, so daß innerhalb kürzester Zeit keine örtlichen und keine zeitlichen Überkonzentrationen der Edukte mehr auftreten. Bei chemisch miteinander reagierenden Fluiden soll eine vollständige Reaktion der Fluide erzielt werden. Bei Bedarf sollte auch die Reaktionswärme effektiv und schnellstmöglich ab- oder zugeführt werden können.

Diese Aufgabe wird erfundungsgemäß durch ein Verfahren gelöst, bei dem mindestens zwei Edukte A, B durch eine ihnen zugeordnete Schar von schlitzförmigen Mikrokanälen (Mikroschlitzkanäle) in einem Mikrostruktur-Mischer in räumlich getrennte Fluidlamellen aufgeteilt werden, die dann mit für das jeweilige Edukt gleichen Strömungsgeschwindigkeiten in einen Misch-/Reaktionsraum austreten, wobei jede Fluidlamelle eines Eduktes A in unmittelbarer Nachbarschaft zu einer Fluidlamelle eines anderen Eduktes B in den Misch- und Reaktionsraum geführt wird und sich die benachbarten Fluidlamellen durch Diffusion und/oder Turbulenz miteinander vermischen. Unter einem Mikroschlitzkanal wird dabei ein rechteckförmiger Mikrokanal mit einer Tiefe d verstanden, dessen Breite $b >= 10d$ ($b/d >= 10$), vorzugsweise $b >= 20d$ ($b/d >= 20$) beträgt.

Vorzugsweise werden in den Mikroschlitzkanälen laminare Strömungsbedingungen für die Edukte A, B aufrechterhalten. Es steht jedoch nichts im Wege, gegebenenfalls mit turbulenten Strömungen in den Mikroschlitzkanälen zu arbeiten.

Besonders bewährt hat sich eine Ausführungsform, bei der die Fluidlamellen der Edukte A, B in abwechselnd übereinanderliegenden oder nebeneinanderliegenden Schichten in den Misch-/Reaktionsraum austreten.

Die Geometrie des Mikrostruktur-Lamellenmischers ist in vorteilhafter Weise so ausgelegt, daß die Dicke der Fluidlamellen d am Eintritt in den Misch-/Reaktionsraum auf einen Wert zwischen $10 \mu\text{m}$ und $1000 \mu\text{m}$, vorzugsweise zwischen $10 \mu\text{m}$ und $100 \mu\text{m}$, eingestellt werden kann. Vorzugsweise wird eine Dicke d eingestellt, die in der Größenordnung des Konzentrations-Mikromaßes liegt, so daß nach Austritt aus dem Mikrostruktur-Mischer, ohne daß ein weiterer Wirbelzerfall nötig ist, die Mikromischung der Komponenten schnell durch Diffusion erfolgen kann. Die Breite b der Fluidlamellen bzw. der Mikroschlitzkanäle, über welche die Lamellen aus dem Mikrostruktur-Lamellenmischer austreten, sollte dabei möglichst groß sein, um durch Verringerung der Wandfläche pro Eduktvolumen den Druckverlust im Mischer möglichst gering zu halten. Die Breite b kann dabei von Werten im Bereich in der Größenordnung von $0,5 \text{ mm}$ bis zu großen Werten im Bereich von mehreren Zentimetern variieren und ist im wesentlichen nur durch die mechanische Stabilität des Bauteils begrenzt. Für die Mischgeschwindigkeit und somit Mischgüte ist dabei eine möglichst geringe Dicke d der Fluidlamellen entscheidend, dagegen nicht die Breite b .

Eine Weiterentwicklung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß in Nachbarschaft zu einer Fluidlamelle eines Eduktes zusätzlich eine Fluidlamelle eines temperierten inerten Fluids, z. B. zu Heiz- oder Kühlzwecken, in den Misch-/Reaktionsraum eingespeist wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren beruht also darauf, daß die Eduktströme A, B zunächst mittels des Mikrostruktur-Lamellenmischers konvektiv in dünne Lamellen mit einer Dicke d aufgeteilt werden, die sich dann nach dem Austritt im Misch-/Reaktionsraum durch Diffusion und/oder Turbulenz miteinander vermischen.

Die Aufgabe des Mikrostruktur-Lamellenmischers ist es dabei, die Eduktströme konvektiv zu zerteilen und feine Fluidlamellen mit einer charakteristischen Dicke d zu erzeugen, ohne daß die Ausgangskomponenten innerhalb der Mischer-Vorrichtung miteinander in Kontakt kommen. Durch gleiche geometrische Dimensionierung (gleicher Querschnitt und gleiche Länge) für die jeweils einem Edukt zugeordneten Mikroschlitzkanäle wird sichergestellt, daß aus allen jeweils einem Edukt zugeordneten Kanälen die Fluidlamellen mit gleichen Strömungsgeschwindigkeiten austreten. Bei zwei Edukten A, B sind also die Strömungsgeschwindigkeiten in den Mikroschlitzkanälen jeweils für ein Edukt untereinander gleich. Die Strömungsgeschwindigkeiten der beiden Edukten (im Verhältnis zueinander) können aber durchaus unterschiedlich sein.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung ermöglicht es, die Zeit für den turbulenten Wirbelzerfall bei der Vermischung im wesentlichen einzusparen und dadurch den Vermischungsvorgang wesentlich zu beschleunigen. Durch das Zerteilen der Eduktströme in dünne Fluidlamellen der Dicke d innerhalb der Mikrostruktur, ohne daß die Eduktströme miteinander in Kontakt geraten, und durch die homogene Verteilung der Edukte am Austritt aus der Mikrostruktur wird das Vermischungsverhalten von nahezu einem idealen Rohrreaktor eingestellt. Bei schnellen Reaktionen treten unerwünschte Neben- bzw. Folgeprodukte in wesentlich geringerem Maße auf als bei Mischern nach dem Stand der Technik. Eine Hauptanwendung sind daher schnelle Reaktionen, die charakteristische Reaktionszeiten $< 10 \text{ s}$ und insbesondere $< 1 \text{ s}$ aufweisen. Unter "Reaktionszeit" wird üblicherweise die Halbwertszeit verstanden, d. h. die

Zeit nach dem Reaktionsbeginn, nach der die Eduktkonzentration auf den halben Wert abgefallen ist.

Als Vorrichtung hat sich ein statischer Mikrostruktur-Lamellenmischer mit wenigstens einer Mischkammer und einem vorgeschalteten Führungsbauteil für die Zufuhr von Misch- bzw. Reaktionsfluiden (Edukte) bewährt. Dabei ist das Führungsbauteil aus mehreren plattenartigen, übereinander geschichteten Elementen zusammengesetzt, die von schräg zur Mikromischer-Längsachse verlaufenden Mikrokanälen durchzogen sind, wobei sich die Kanäle benachbarter Elemente berührungslos kreuzen und in die Mischkammer einmünden. Diese Vorrichtung ist erfindungsgemäß durch folgende Merkmale gekennzeichnet:

a) Die plattenartigen Elemente bestehen aus dünnen Folien, in die jeweils einzelne bzw. eine Schar eng benachbarter, mit abwechselnder Schrägen zur Mikrovermischer-Längsachse verlaufender schlitzförmiger Mikroschlitzkanäle eingearbeitet ist, so daß beim Übereinanderschichten der Folien je eine Reihe geschlossener Kanäle für die Führung der zu mischenden Fluide (Edukte A, B) entsteht.

b) Die Mikroschlitzkanäle haben eine Tiefe $d < 1000 \mu\text{m}$, vorzugsweise $< 100 \mu\text{m}$, bei Wanddicken der Zwischenstege und Kanalböden von $< 1000 \mu\text{m}$, vorzugsweise $< 100 \mu\text{m}$ und eine Breite, die mindestens das 10-fache, vorzugsweise das 20-fache der Tiefe d beträgt.

c) Die Mikroschlitzkanäle benachbarter Folien divergieren zur Fluideintrittsseite des Mikrovermischers hin derart, daß die zu vermischenden Fluide (Edukte A, B) getrennt einspeisbar sind.

35 Zur Verbesserung der mechanischen Stabilität können senkrecht zu den Kanalböden Stifte oder Stege angebracht werden, die mit den Kanalböden fest verbunden sind und sie gegeneinander abstützen.

Alternativ ist zwischen je zwei Folien mit den schrägen, zur Fluideintrittsseite divergierenden Mikroschlitzkanälen eine Zwischenfolie geschaltet, die senkrecht zur Mikrovermischer-Längsachse verlaufende Mikroschlitzkanäle aufweist und zur Durchleitung eines Kühl- oder Heizmittels dient.

45 Gemäß einer weiteren Alternative ist an die Mischkammer ein Mikrowärmeübertrager angeschlossen. Die Mischkammer kann aber auch selbst als Mikrowärmeübertrager ausgebildet sein, der unmittelbar an das Führungsbauteil angeschlossen ist.

Mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung werden die zu vermischenden Fluide reihenweise und "auf Lücke" in dünne, benachbarte Fluidlamellen unterteilt, die, beim Eintritt in die Mischkammer zusammengeführt, ein gemeinsames, entsprechend eng begrenztes Volumen ausfüllen und sich dadurch auf schnellstem und kürzestem Weg durchmischen können. Die Ausbildung extrem dünner Fluidlamellen erlaubt es, daß über eine Höhe von 1 cm einige hundert bis tausend Lamellen über- oder nebeneinander liegen, und diese Fluidlamellen wechselweise durch Edukt A bzw. Edukt B gespeist werden.

55 Die erfindungsgemäße Vorrichtung ermöglicht die Mischung zweier oder mehrerer Fluide. Wenn chemisch miteinander reagierende Fluide (Edukte) vermischt werden, können die dabei auftretende (exotherme Reaktionen) oder benötigte (endotherrne Reaktionen) Reaktionswärme durch den angeschlossenen Mikrowärmeübertrager abgeleitet oder zugeführt werden.

Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Vorrichtung können folgende weitere Vorteile erzielt werden:

- Verbesserung von Ausbeute, Selektivität und Produktqualität bei bekannten Reaktionen
- Herstellung von Produkten mit neuen Eigenschaftsprofilen (z. B. höhere Reinheiten)
- Miniaturisierung von Reaktoren und Mischern, ggf. in Kombination mit Wärmetauschern
- Verbesserung des Sicherheitsstandards bei exothermen Reaktionen durch Verringerung des Hold-Up's und ggf. durch Verringerung der Abmessungen der Mikroschlitzkanäle unterhalb des Läschabstands (verbesserte Zündrückschlagsicherung!)
- Durch die schlitzförmige Gestaltung der Mikrokanäle (Kanalbreite $b \gg$ Kanaltiefe d) wird die Kontaktfläche zwischen Fluid und Kanalwand minimiert. Dies führt beim Mikrostruktur-Lamellenmischer, insbesondere bei einer Kanaltiefe $d < 100 \mu\text{m}$, zu deutlich geringeren Reibungsdruckverlusten als in einem Mikrostruktur-Mischer, bei dem die Breite b der Mikroschlitzkanäle in der Größenordnung der Tiefe d liegt (annähernd quadratischer Querschnitt).
- Durch die Erzeugung von Fluidlamellen in der erfindungsgemäßen Vorrichtung anstelle einer größeren Anzahl durch Zwischenwände getrennter Fluidfäden wird die Rückvermischung, die im Zwischenraumbereich zwischen den einzelnen Fluidfäden unmittelbar bei ihrem Eintritt in den Mischraum aufgrund lokaler Wirbel an den Mündungen auftreten kann und damit die Nebenproduktbildung reduziert.
- Weiterhin ist die Gefahr von Verstopfungen gegenüber dem Mikromischer mit vielen, annähernd quadratischen Mikrokanälen deutlich verringert.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen

Fig. 1 die Vermischung zweier Edukte A,B in einem Glattstrahlmischer bzw. Rohrreaktor (Stand der Technik)

Fig. 2 die schematische Darstellung von übereinander liegenden Fluidlamellen

Fig. 3 den prinzipiellen Aufbau einer bevorzugten Ausführungsform des Mikrostruktur-Lamellenmischers für zwei Edukte A, B mit symmetrischen Strömungswegen,

Fig. 4 die Vermischung der aus dem Mikrostruktur-Lamellenmischer in den Misch- bzw. Reaktionsraum eintretenden, den Edukten A, B zugeordneten Fluidlamellen,

Fig. 5a und **5b** eine Ausführungsform, bei der die räumliche Anordnung der den Edukten A, B zugeordneten Fluidlamellen beim Eintritt in den Misch/Reaktionsraum durch abwechselnd übereinanderliegende bzw. nebeneinanderliegende Schichten charakterisiert ist.

Fig. 6 ein Fließschema für eine Apparatur zur Untersuchung chemischer Reaktionen, die unter Einsatz der erfindungsgemäßen Vorrichtung ablaufen

Fig. 7 Ergebnisse bei der Azokupplungsreaktion von α -Naphthol mit 4-Sulfonsäurebenzoldiazoniumsalz bei dem Einsatz eines Mikrostruktur-Lamellenmischers, im Vergleich zu einem Mikrostruktur-Mischer mit annähernd quadratischem Kanalquerschnitt und zu einem konventionellen und Glattstrahldüsenreaktor

Fig. 8a mehrere, zu stapelnde Folien als Bauelemente

für den Mikrostruktur-Lamellenmischer mit jeweils einem Mikroschlitzkanal pro Folie

Fig. 8b und **8c** zwei Ansichten eines Führungsbauteils aus Folien gem. **Fig. 8a**

Fig. 8d schematisch den Strömungsverlauf in einem Mikrostruktur-Lamellenmischer

Fig. 9a und **9b** schematisch einen Mikrostruktur-Lamellenmischer mit kühl- oder heizbarem Führungsbauteil

Fig. 10a einen Schnitt durch einen Mikrostruktur-Lamellenmischer, an dessen Mischkammer ein Wärmeübertrager angeschlossen ist

Fig. 10b einen Mikrostruktur-Lamellenmischer mit einer als Wärmeübertrager ausgebildeten Mischkammer.

Gemäß **Fig. 1** werden einem Glattstrahlmischer bzw. Glattstrahldüsenreaktor nach dem Stand der Technik zwei miteinander reagierende Edukte A,B zugeführt. Dabei wird hier das Edukt B in den durch den konzentrischen Ringraum zwischen der Düse und der Reaktorwand zugeführten Eduktstrom A mit einer unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeit eingedüst. Es kommt zu einer intensiven Vermischung (Wirbelbildung) und zum sofortigen Einsatz der chemischen Reaktion zwischen den Edukten bzw. Reaktanden A, B.

Fig. 2 zeigt das der Erfindung zugrunde liegende Prinzip der alternierend übereinander geschichteten Fluidlamellen. Auf eine aus dem Fluid A bestehende Lamelle folgt jeweils eine Lamelle aus dem Fluid B. Dabei ist die Dicke d der Lamellen klein gegenüber ihrer Breite b . Die Fluide A, B können aus einem Gas oder einer Flüssigkeit bestehen und werden im folgenden als Edukte A, B bezeichnet.

In **Fig. 3** ist eine der erfindungsgemäßen Vorrichtung entsprechende Ausführung eines Mikrostruktur-Lamellenmischers bzw. -reaktors schematisch dargestellt. Das Bauprinzip dieses Mischers/Reaktors beruht darauf, daß verschiedene Lagen der Platten mit schrägverlaufenden Mikroschlitzkanälen vertikal übereinander in Sandwichbauweise gestapelt sind.

Auf eine Platte mit den Mikroschlitzkanälen 1a folgt jeweils eine Platte mit den Mikroschlitzkanälen 1b, d. h. zwei im Stapel unmittelbar übereinander angeordnete Platten sind jeweils mit einer Schar von Mikroschlitzkanälen 1a, 1b versehen, wobei die Mikroschlitzkanalscharen aufeinanderfolgender Platten einen Winkel α miteinander bilden und symmetrisch zur Horizontalachse in **Fig. 3**, d. h. spiegelbildlich zueinander angeordnet sind. Die Platten haben z. B. eine Dicke von $100 \mu\text{m}$. Die Schlitzkanäle haben z. B. eine Tiefe d von $70 \mu\text{m}$ und eine Breite $b > 700 \mu\text{m}$.

Die in **Fig. 3** von der Bildmitte aus gesehen schräg nach oben verlaufenden Scharen von Mikroschlitzkanälen 1a münden linksseitig in eine Verteilerkammer 3a, der ein Reaktand oder Edukt A zugeführt werden kann. Analog münden die schräg nach unten verlaufenden Scharen der Mikroschlitzkanäle 1b linksseitig in eine Verteilerkammer 3b, der ein Edukt B (Reaktand) zugeführt werden kann. Beide Scharen von Mikroschlitzkanälen münden rechtsseitig, ohne sich zu durchkreuzen, in einen gemeinsamen Misch-/Reaktionsraum 4 ein. Die spiegelsymmetrische Anordnung der Mikroschlitzkanäle 1a, 1b ist nicht zwingend erforderlich. Die Mikroschlitzkanäle 1b können z. B. auch eine andere Neigung gegen die Horizontalachse haben als die Mikroschlitzkanäle 1a.

Wichtig ist jedoch, daß die Mikroschlitzkanäle einer Schar jeweils strömungstechnisch untereinander gleich

sind, d. h. daß die Mikroschlitzkanäle 1a alle den gleichen Strömungswiderstand besitzen. Die gleiche Bedingung gilt für den Strömungswiderstand der Mikroschlitzkanäle 1b, wobei aber die Strömungswiderstände der beiden Mikrokanalscharen 1a, 1b (im Verhältnis zueinander) unterschiedlich sein können. Gleicher Strömungswiderstand kann dadurch erreicht werden, daß die Länge und der Querschnitt für alle Mikroschlitzkanäle 1a gleich sind.

Das einer Verteilerkammer 3a, 3b zugeführte Edukt, z. B. ein gasförmiger Reaktand, verteilt sich jeweils auf die Mikroschlitzkanäle 1a, 1b. Die Zusammenführung der beiden Reaktanden erfolgt beim Eintritt in den Misch-/Reaktionsraum und wird im Folgenden anhand der Fig. 4 und 5 näher beschrieben. In Fig. 4 ist der Mündungsquerschnitt des Mikrostruktur-Lamellenmischers perspektivisch dargestellt.

In der obersten Lage oder Platte münden z. B. die dem Edukt A zugeordneten Mikroschlitzkanäle 1a und in der darauffolgenden darunterliegenden Lage oder Platte die Mikroschlitzkanäle 1b des Eduktes B in den Misch-/Reaktionsraum ein. Darauf folgt wieder eine Lage oder Platte mit den zum Edukt A gehörenden Mikroschlitzkanälen usw. In Fig. 4 ist auch schematisch dargestellt, wie die in den Mikroschlitzkanälen geführten Fluidströme als Fluidlamellen 6a, 6b in den Misch/Reaktionsraum eintreten und sich mit zunehmender Entfernung von der Mündung untereinander vermischen. Die Mischung erfolgt dabei durch Diffusion und/oder Turbulenz, während in den Mikroschlitzkanälen in der Regel laminare Strömungsbedingungen vorherrschen. Gleichzeitig mit der Mischung setzt auch die Reaktion der Edukte A, B ein. Das Reaktionsprodukt wird am Ende des Misch/Reaktionsraums abgenommen (s. Fig. 3). In Fig. 5 ist noch einmal gezeigt, in welcher räumlichen Reihenfolge die Edukte A, B am Mündungsquerschnitt in dem Misch/Reaktionsraum eintreffen. Eine Schicht mit Fluidlamellen des Eduktes A grenzt also jeweils an eine Schicht der Fluidlamellen des Eduktes B an. Die Anordnung kann natürlich auch um 90° gedreht werden, so daß die Schichten nebeneinander liegen.

Der Mikrostruktur-Lamellenmischer gemäß Fig. 3 kann auch in der Weise modifiziert werden, daß drei oder mehr Edukte in jeweils getrennte Scharen von Mikroschlitzkanälen aufgeteilt werden, die dann im Misch-/Reaktionsraum zusammengeführt werden. Eine verfahrenstechnisch interessante Variante besteht darin, daß das dritte Edukt aus einem temperierten inerten Fluid besteht. Die Fluidlamellen werden dann im Mikrostruktur-Lamellenmischer so geführt, daß in Nachbarschaft zu einer Fluidlamelle eines Eduktes eine Fluidlamelle des temperierten inerten Fluids zu Heiz- oder Kühlzwecken in den Misch/Reaktionsraum eingespeist wird.

Nachfolgend wird anhand der Fig. 8a bis 10b eine praktische Ausführung des Mikrostruktur-Lamellenmischers beschrieben, die sich besonders bewährt hat.

Die Folien 1 bzw. 2 gemäß Fig. 8a haben eine Dicke von 100 µm. Die Foliensorte 1 ist von einem bzw. einer Schar vorzugsweise paralleler, eng benachbarter und schräg zur Vermischerlängsachse 3 verlaufender Mikroschlitzkanäle durchzogen, die von hinten links beginnend gegenüber dieser Achse 3 einen spitzen Winkel $+\alpha$ haben und im mittleren Bereich der vorderen Folienlängsseite münden. Dargestellt ist in Abb. 8a eine Ausführung mit jeweils einem Mikroschlitzkanal pro Folie. Die Foliensorte 2 ist in derselben Art und Weise von einem Mikroschlitzkanal 1b durchzogen; jedoch be-

trägt hier der Winkel zwischen Nutenlängsachse und Vermischerlängsachse $-\alpha$; d. h. der Mikroschlitzkanal 1b verläuft von rechts hinten zum mittleren Bereich der vorderen Folienlängsseite. Der Betrag des Winkels muß jedoch nicht der gleiche sein. Die Mikroschlitzkanäle 1a, 1b können z. B. mit Formdiamanten eingearbeitet werden und haben vorzugsweise eine Breite $b > 700 \mu\text{m}$ und eine Tiefe d von 70 µm. Die Stärke der Kanalböden 5a, 5b beträgt 30 µm.

Im Fall breiter Mikroschlitzkanäle kann es zweckmäßig sein, die Folien bzw. die Kanalböden 5a, 5b durch senkrecht angeordnete, durchgehende Stifte 15 oder Stege mit kleinen Querabmessungen, die an den Kanalböden angeschweißt werden, gegeneinander abzustützen. Auf diese Weise können die Mikroschlitzkanäle 1a, 1b ohne Beeinträchtigung der mechanischen Stabilität beliebig breit ausgeführt werden.

Abb. 8b und 8c zeigen, wie für die Herstellung eines Führungsbauenteils 6 die Foliensorten 1 und 2 abwechselnd übereinander geschichtet, mit einer oberen und einer unteren Deckplatte 7a, 7b versehen und z. B. mittels Diffusionsschweißen zu einem homogenen, vakuumdichten und druckfesten Mikrostrukturkörper verbunden werden.

Diese Mikroschlitzkanäle 1a, 1b bilden einen gemeinsamen, z. B. quadratischen Querschnitt aufweisenden Block mit einer Dichte von einigen zehn bis einigen hundert Mündungen pro cm², die an die gemeinsame Mischkammer 4 angrenzen. Fig. 8c zeigt das Führungsbauenteil 6 von der Zuströmseite der Fluide A und B aus gesehen. Wie hieraus und aus der Draufsicht gemäß Fig. 8d zu ersehen ist, divergieren die zur Längsachse 3 schräg verlaufenden Kanäle 1a, 1b von der Mischkammer 4 aus abwechselnd zur Fluideintrittsseite hin so, daß die Fluide A und B über je eine Eintrittskammer oder Verteilerkammer 3a und 3b getrennt dem Führungsbauenteil 6 zugeführt werden können. Nach dem Austritt aus dem Führungsbauenteil 6 werden die feinen Fluidlamellen 6a, 6b der Fluide A und B innig miteinander vermischt und bilden in der Mischkammer 4 eine gemeinsame Strömung C (siehe auch Fig. 4).

Die Fig. 9a und 9b zeigen eine Variante, bei der zwischen zwei Foliensorten 1 und 2 bzw. zwischen die Folien und die Deckplatten 7a, 7b Zwischenfolien 8 geschaltet sind, die senkrecht zur Längsachse 3 verlaufende Mikroschlitzkanäle 9 aufweisen zur Durchleitung eines Kühl- oder Heizmittels. Dadurch kann die Vermischungszeit und die Reaktionsgeschwindigkeit der Fluide A und B beeinflußt werden.

In Fig. 10a ist ein Führungsbauenteil 6 entsprechend den Fig. 8a bis 8d im Schnitt dargestellt mit angeschlossener Mischkammer 4. An diese Mischkammer ist ein Wärmeübertrager 10 angeschlossen, der ähnlich wie bei der Variante gemäß Fig. 9a und 9b von quer zur Strömungsrichtung C verlaufenden Kanälen 11a durchzogen ist zur Ab- bzw. Zufuhr der Reaktionswärme aus bzw. zu den Kanälen 11b.

In Fig. 10b ist der Wärmeübertrager 12 direkt an das Führungsbauenteil 13 angeschlossen. Dabei ist die Anordnung durch Distanzfolien 14 so getroffen, daß je zwei übereinanderliegende Kanäle 13a, 13b für die Fluide A, B je in einen gemeinsamen Teilmischraum 12a des Wärmeübertragers ausmünden, wobei diese Teilmischräume 12a an Folien 12b angrenzen, die quer zur Strömungsrichtung C verlaufende Kanäle 12c aufweisen. Diese Kanäle 12c führen ein Kühl- oder Heizmittel, mit dem bezüglich der Misch- und Reaktionszonen 12a Wärme ab- oder zugeführt werden kann.

Zur Beurteilung des Vermischungsverhaltens verschiedenster Vermischer-Vorrichtungen wird in der Literatur die Azokupplungsreaktion von α -Naphthol mit 4-Sulfonsäurebenzoldiazoniumsalz eingesetzt [2, 8, 9]. Diese Reaktion entspricht einem Reaktionsschema, bestehend aus der gewünschten Hauptreaktion und einer unerwünschten konkurrierenden Folgereaktion, in der das über die Hauptreaktion gebildete Produkt mit unreakiertem Edukt zu einem unerwünschten Folgeprodukt reagiert. Das Folgeprodukt kann auf einfache Weise mit Hilfe von Absorptionsspektren analysiert werden. Die Güte des Mischvorganges wird dabei durch die Selektivität des unerwünschten Folgeproduktes S , X_S , beurteilt. Je mehr S gebildet wird, desto schlechter ist die Vermischung.

Die Untersuchungen zur Durchführung schneller chemischer Reaktionen mittels Mikrostruktur-Mischung erfolgten in der in Fig. 6 dargestellten Apparatur. Sie besteht aus den Vorlagebehältern 5 für die Ausgangskomponenten A und B, den Dosier- und Regelvorrichtungen 6, Filtern 7 zum Schutz des Mikrostruktur-Mischers vor Verstopfungen, dem Mikrostruktur-Mischer 8 und dem Auffangbehälter 9 für das Produktgemisch. Der Mikrostruktur-Lamellenmischer verfügt über Schlitzkanäle mit einer Tiefe d von 70 μm und einer Breite b von 4 mm. Der Mikrostruktur-Lamellenmischer wurde dabei mit einem Mikrostruktur-Mischer mit rechteckförmigen Mikrokanälen, die Freistrahlen der Breite 100 μm und der Dicke 70 μm erzeugen, verglichen. Weiterhin wurde eine konventionelle Glattrohdüse in den Vergleich einbezogen. Die Strahlen in den beiden Mikrostruktur-Mischern waren so angeordnet, daß die Komponenten A bzw. B in abwechselnd übereinander angeordneten Schichten aus dem Mischer austraten.

Es wurden Volumenstromverhältnisse von $\alpha = V_A/V_B$ von 10 eingestellt. Dabei wurde bei Leistungskennzahlen $\Psi > 10^2$ gearbeitet. Die reaktionskinetischen Daten und die Vorschrift für die Anwendung der Modellreaktionen sind der Literatur zu entnehmen [2, 8, 9, 10].

Vorgegeben wurde ein stöchiometrisches Verhältnis von 1,05 und eine konstante Naphthol-Ausgangskonzentration von 1,37 mol/m³. Die Leistungskennzahl Ψ berechnet sich folgendermaßen:

$$\Psi = \frac{(\Delta p_{\text{Naph.}} \cdot V_{\text{Naph.}} + \Delta p_{\text{Sulf.}} \cdot V_{\text{Sulf.}})}{[k_2 \cdot c_{\text{A0}} \cdot \eta \cdot (V_{\text{Naph.}} + V_{\text{Sulf.}})]} /$$

mit

$\Delta p_{\text{Naph.}}$ Stoßverlust Naphthol-Lösung im Mischer
 $\Delta p_{\text{Sulf.}}$ Stoßverlust Sulfansäure-Lösung im Mischer
 $V_{\text{Naph.}}$ Volumenstrom Naphthol-Lösung
 $V_{\text{Sulf.}}$ Volumenstrom Sulfansäure-Lösung
 k_2 Reaktionsgeschwindigkeitskonstante d. unerwünschten Folgereaktion
 c_{A0} Ausgangskonzentration Naphthol
 η dyn. Viskosität

In Fig. 7 ist die Selektivität des unerwünschten Folgeproduktes X_S gegen die Leistungskennzahl Ψ aufgetragen.

Es zeigt sich, daß für das Volumenstromverhältnis $\alpha = 10$ bei gleicher Leistungskennzahl bei Einsatz des Mikrostruktur-Lamellenmischers und Mikrostruktur-

Mischers wesentlich weniger unerwünschtes Folgeprodukt gebildet wird als bei Verwendung einer konventionellen Glattrohdüse. Dieser Befund ist völlig überraschend, wenn man von der bestehenden Lehrmeinung ausgeht, daß die Mischintensität allein durch die Leistungskennzahl und die Stoffdaten bestimmt wird. Dabei ist das Vermischungsverhalten des Mikrostruktur-Lamellenmischers etwa gleich dem des Mikrostruktur-Lamellenmischers, wobei wesentliche Vorteile des Mikrostruktur-Lamellenmischers darin bestehen, daß der Reibungsdruckverlust mindestens um einen Faktor 3 kleiner ist und eine geringere, durch Verwirbelung am Eintreten in den Misch-/Reaktionsraum bedingte Rückvermischung aufgrund einer geringeren Anzahl von Fluidelementen auftritt.

Literatur

- [1] Brodkey, R. S. (ed.)
Turbulence in Mixing Operations
Theory and Application to Mixing and Reaction
Academic Press, Inc., New York, San Francisco, London, 1975
- [2] Tebel, K. H.; May, H.-O.
Der Freistrahrlrohrreaktor — Ein effektives Reaktordesign zur Unterdrückung von Selektivitätsverlusten durch schnelle, unerwünschte Folgereaktionen
Chem.-Ing.-Tech. MS 1708/88, Synopse in Chem.-Ing.-Tech 60, 1988
- [3] Zehner, P.; Bittins, K.
Düsenereaktoren
Fortschr. Verf. Technik 23, 1985, 373
- [4] Tosun, G.
A Study of Micromixing in T-Mixers
Ind. Eng. Chem. Res 26, 1987, 1184
- [5] Batchelor, G. K.
Small-scale Variation of Convected Quantities Like Temperature in Turbulent Fluid
J. Fluid Mech. 5, 1959, 113
- [6] Baldyga, J.; Bourne, J. R.
Micromixing in Inhomogeneous Turbulence
Chem. Eng. Sci. 43, 1988, 107
- [7] Schmidt, P.; Caesar, C.
Mikroreaktor zur Durchführung chemischer Reaktionen mit starker Wärmetönung
und Offenlegungsschrift DE 39 26 466 A1
- [8] Brodkey, R. S.
Fundamentals of Turbulent Motion, Mixing and Kinetics
Chem. Eng. Commun. 8, 1981, 1
- [9] Bourne, J. R.; Hilber, C.; Tovstiga, G. -
Kinetics of the Azo Coupling Reactions Between 1-Naphthol and Diazotized Sulfphanilic Acid; Chem. Eng. Commun 37, 1985, 293
- [10] Bourne, J. R.; Kozicki, F.; Rys, P.
Mixing and Fast Chemical Reaction I:
Test Reactions to Determine Segregation
Chem. Eng. Sci. 36, 1981, 1643

Patentansprüche

1. Verfahren zur Durchführung chemischer Reaktionen zwischen gasförmigen und/oder flüssigen Reaktionspartnern (Edukte), bei dem mindestens zwei Edukte A, B durch eine ihnen jeweils zugeordnete Schar von Mikrokanälen (in räumlich getrennte Mikroströme aufgeteilt werden, die anschließend in einen gemeinsamen Misch- und Reaktionsraum

austreten, dadurch gekennzeichnet, daß man die Mikroströme in Form von Fluidlamellen der Edukte A, B aus schlitzförmig ausgebildeten Mikrokanälen (1a, 1b) (Mikroschlitzkanäle) mit für das jeweilige Edukt gleichen Strömungsgeschwindigkeiten in den Misch-/Reaktionsraum (4) austreten läßt, wobei jede Fluidlamelle eines Eduktes A in unmittelbarer Nachbarschaft zu einer Fluidlamelle eines anderen Eduktes B in den Misch- und Reaktionsraum (4) geführt wird und sich die benachbarten Fluidlamellen durch Diffusion und/oder Turbulenz miteinander vermischen. 5

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den Mikroschlitzkanälen (1a, 1b) laminare Strömungsbedingungen für die Edukte A, 15 B aufrechterhalten werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Fluidlamellen der Edukte A, B in abwechselnd übereinanderliegenden oder nebeneinanderliegenden dünnen Schichten in den Reaktionsraum (4) austreten. 20

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Fluidlamellen am Eintritt in den Misch-/Reaktionsraum (4) auf einen Wert zwischen 10 µm und 1000 µm, vorzugsweise 25 zwischen 10 µm und 100 µm eingestellt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in Nachbarschaft zu einer Fluidlamelle eines Eduktes zusätzlich eine Fluidlamelle eines temperierten Inertfluids in den Misch-/Reaktionsraum (4) eingespeist wird. 30

6. Mikrostruktur-Lamellenmischer mit wenigstens einer Mischkammer und einem vorgeschalteten Führungsbauteil für die Zufuhr von zu mischenden Fluiden zu der Mischkammer, wobei das Führungsbauteil aus mehreren plattenartigen, übereinander geschichteten Elementen zusammengesetzt ist, die von schräg zur Mikro-Vermischer-Längsachse verlaufenden Kanälen durchzogen sind, und wobei die Kanäle benachbarter Elemente sich berührungslos kreuzen und in die Mischkammer ausmünden, gekennzeichnet durch folgende Merkmale: 35

a) die plattenartigen Elemente bestehen aus dünnen Folien (1, 2), in die je ein einzelner bzw. eine Schar benachbarter, mit abwechselnder Schräge zur Mikro-Vermischer-Längsachse (3) verlaufender schlitzförmiger Mikroschlitzkanäle (1a, 1b) eingearbeitet ist, so daß beim Übereinanderschichten der Folien (1, 2) je ein einzelner bzw. eine Reihe (1a bzw. 1b) geschlossener Kanäle für die Führung der zu mischenden Fluide (A, B) entsteht; 45

b) die Mikroschlitzkanäle (1a, 1b) haben eine Tiefe d von < 1000 µm, vorzugsweise < 100 µm, eine Breite b, die mindestens das 55 10-fache der jeweils gewählten Tiefe d beträgt (d. h. b/d > = 10) und eine Wanddicke der Kanalböden (5a, 5b) von < 1000 µm, vorzugsweise < 100 µm;

c) die an die Mischkammer (4) angrenzenden 60 Mündungen der Kanäle (1a, 1b) liegen fluchtend übereinander, wobei die Kanäle (1a, 1b) benachbarter Folien zur Fluideintrittsseite (3a, 3b) des Mikrovermischers hin so divergieren, daß die zu vermisenden Fluide (A, B) getrennt einspeisbar sind. 65

7. Mikrostruktur-Lamellenmischer nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Kanalböden

(5a, 5b) in regelmäßigen Abständen durch fest mit den Kanalböden (5a, 5b) verbundene Stifte (15) abgestützt sind.

8. Mikrostruktur-Lamellenmischer nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen je zwei Folien (1, 2) mit den schrägen, zur Fluideintrittsseite divergierenden Mikroschlitzkanälen eine Zwischenfolie (8) geschaltet ist, die senkrecht zur Mikro-Vermischer-Längsachse (3) verlaufende Mikroschlitzkanäle (9) aufweist zur Durchleitung eines Kühl- oder Heizmittels.

9. Mikrostruktur-Lamellenmischer nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß an die Mischkammer (4) ein Mikrowärmeübertrager (10) angeschlossen ist.

10. Mikrostruktur-Lamellenmischer nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischkammer als Mikrowärmeübertrager ausgebildet ist, der unmittelbar an das Führungsbauteil (13) angeschlossen ist.

Hierzu 12 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

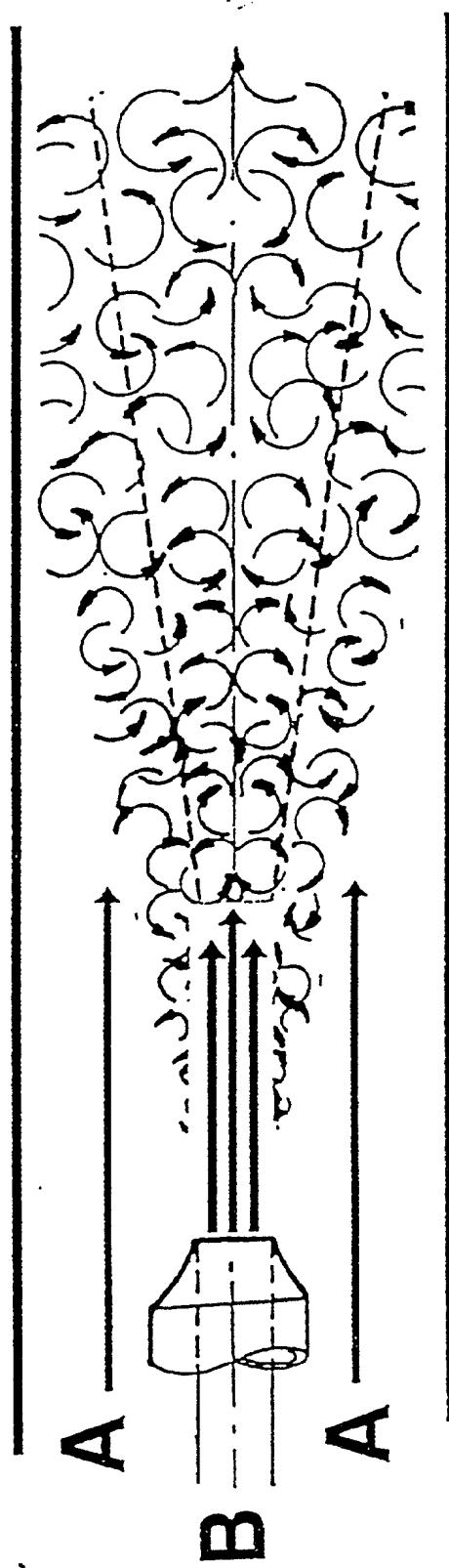


Fig. 1

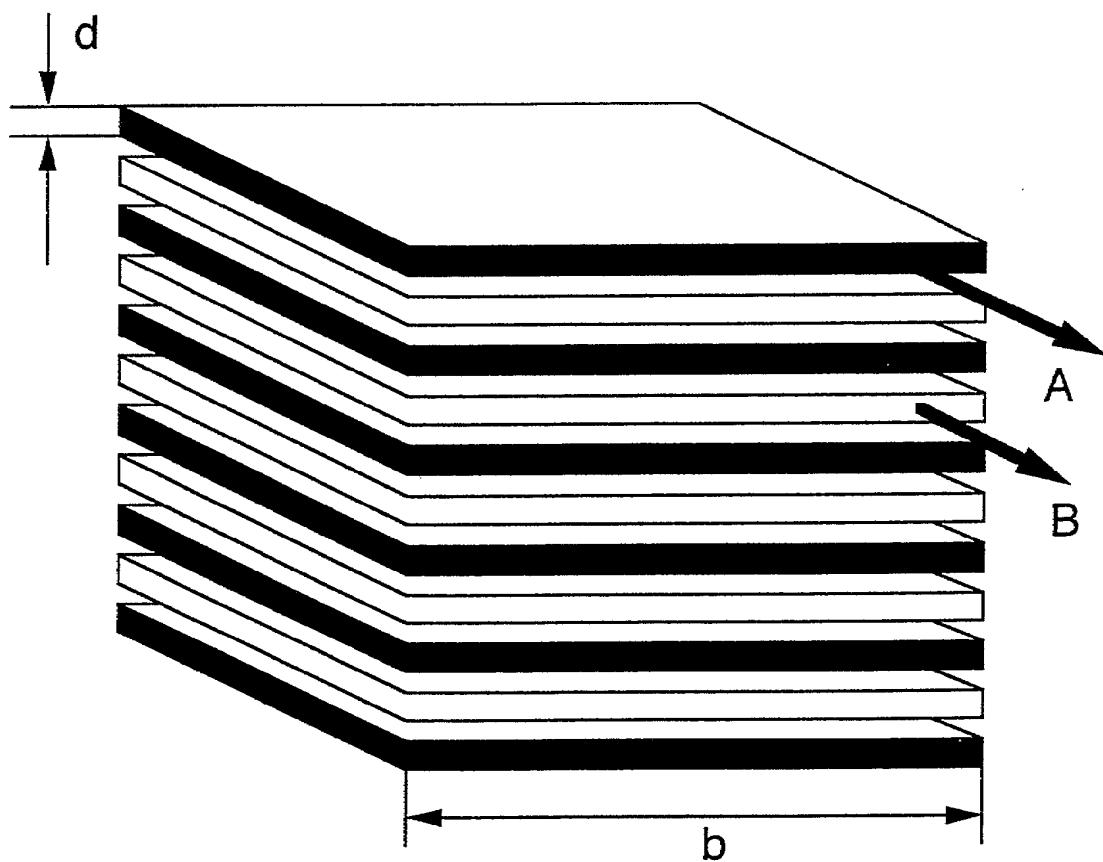


Fig. 2

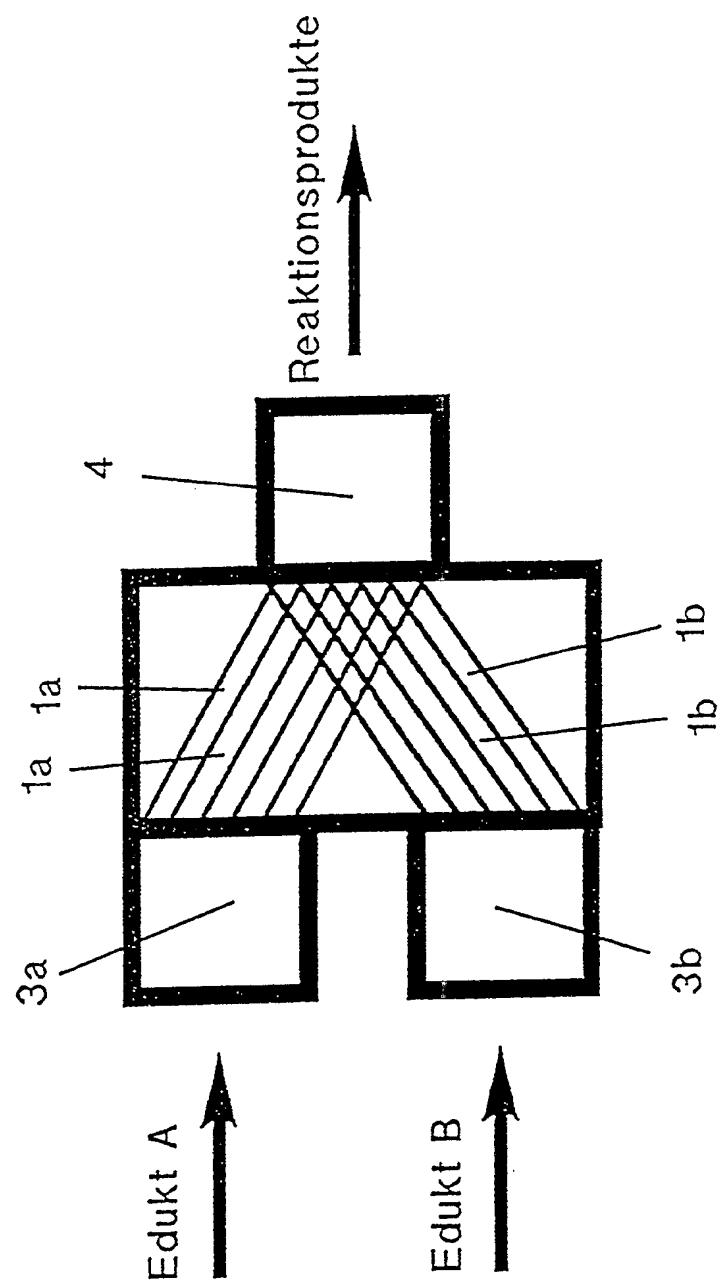


Fig. 3

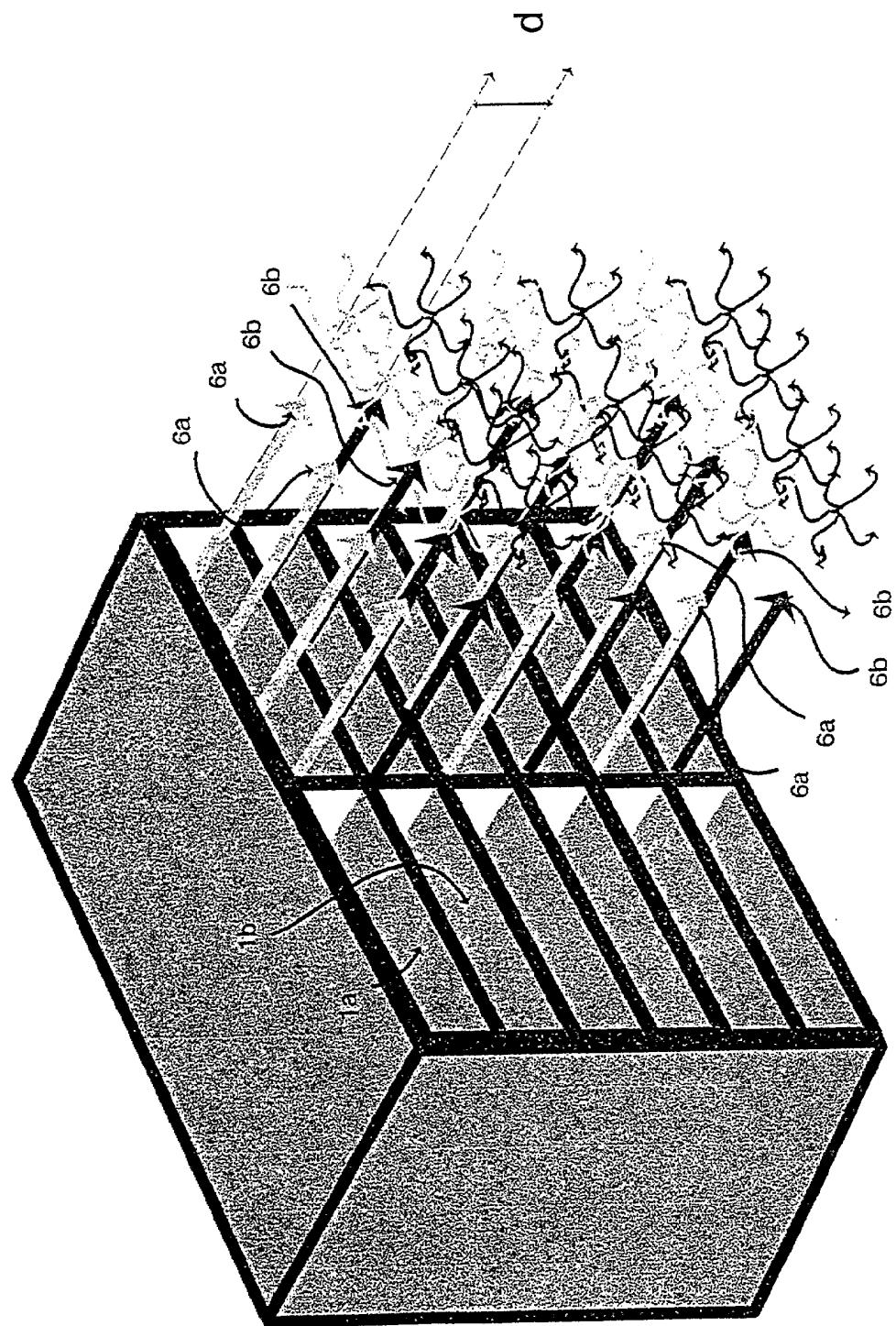
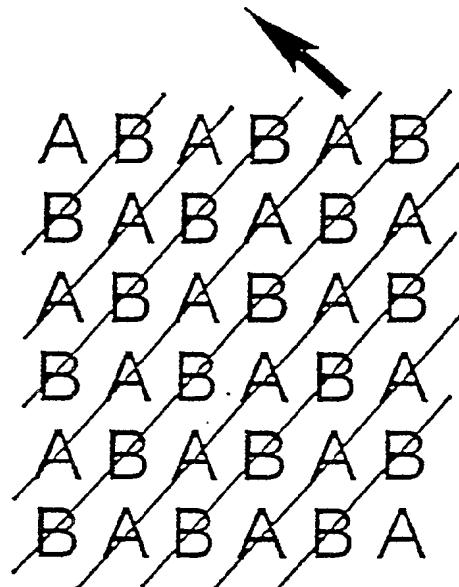


Fig. 4

AAAAAAA
BBBBBBB
AAAAAAA
BBBBBBB
AAAAAAA
BBBBBBB

Fig. 5a



ABABAB
BABABA
ABABAB
BABABA
ABABAB
BABABA

Fig. 5b

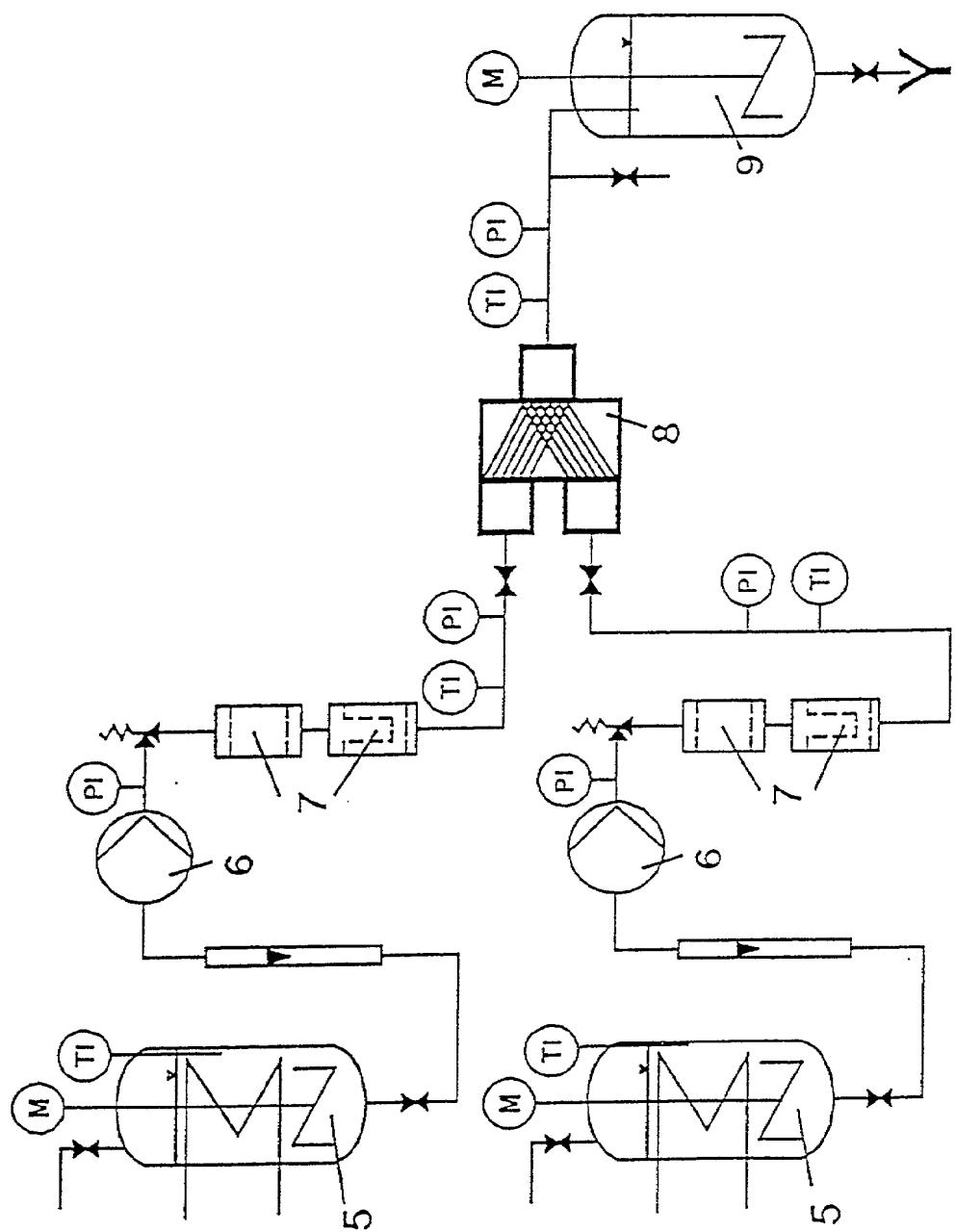


Fig. 6

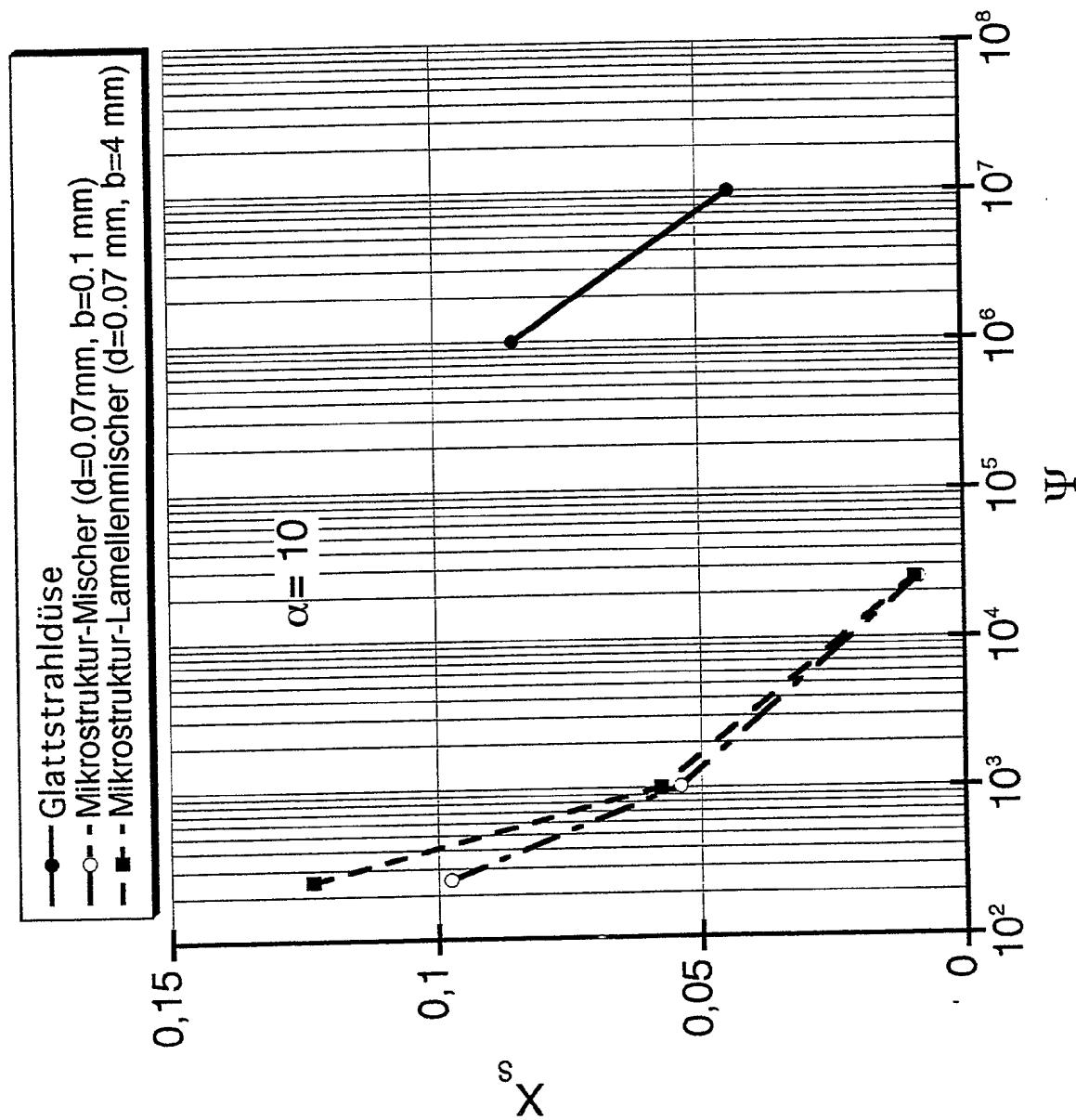
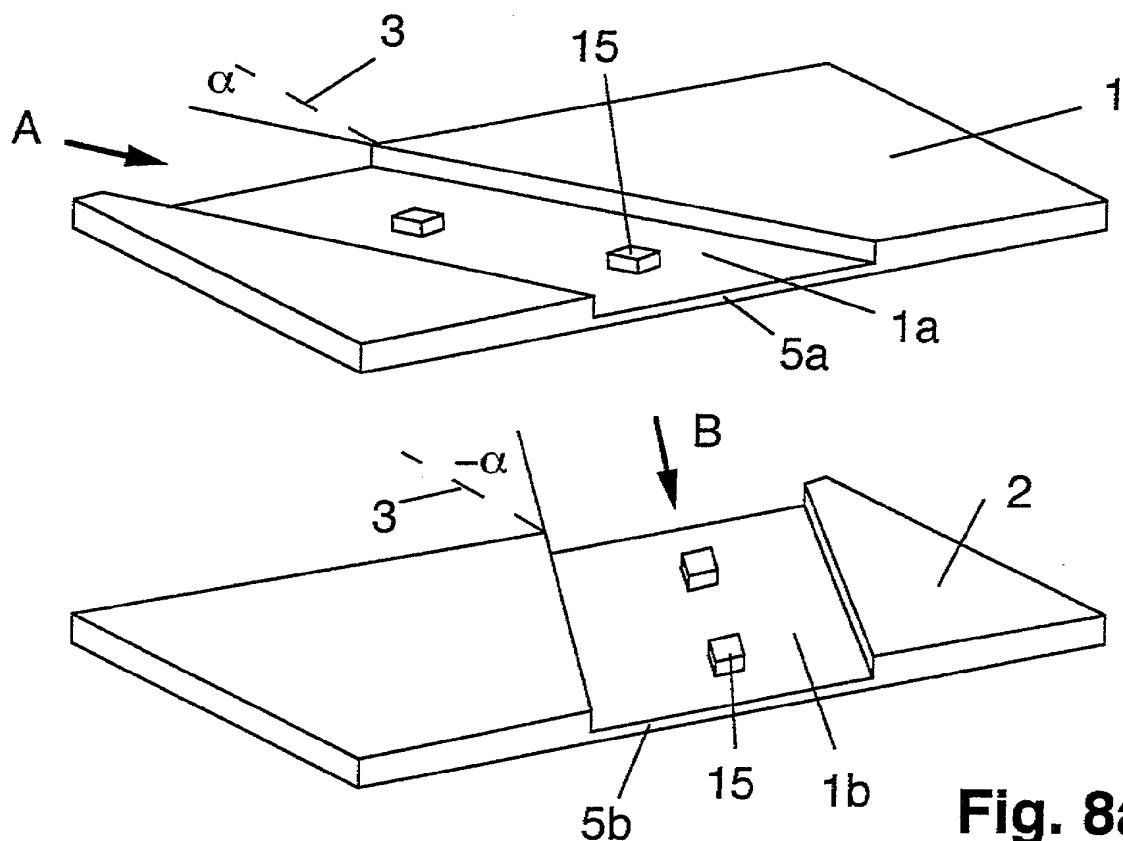
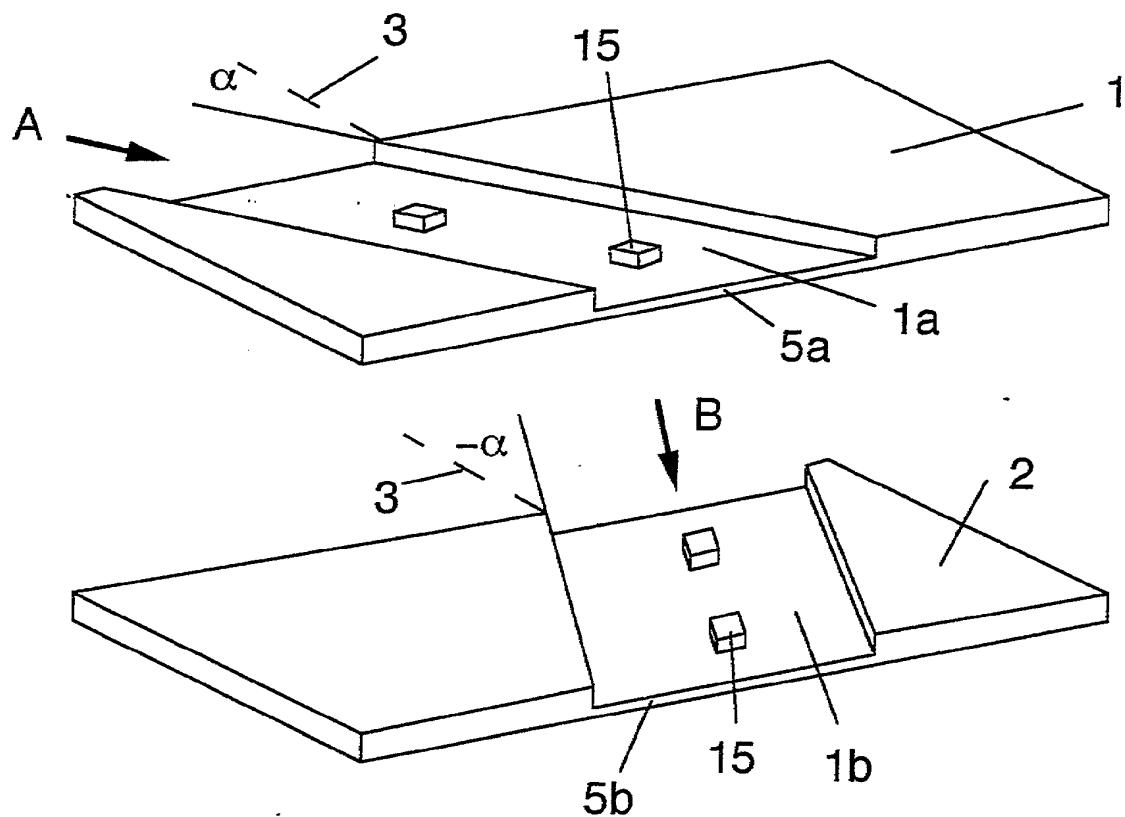


Fig. 7

**Fig. 8a**

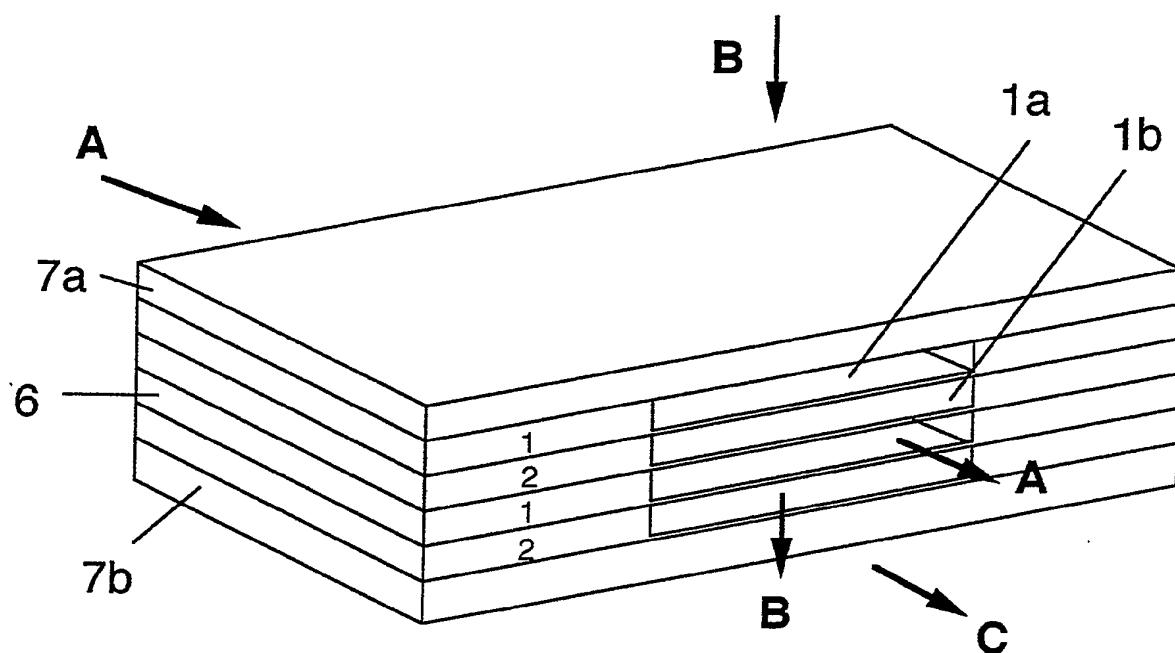


Fig. 8b

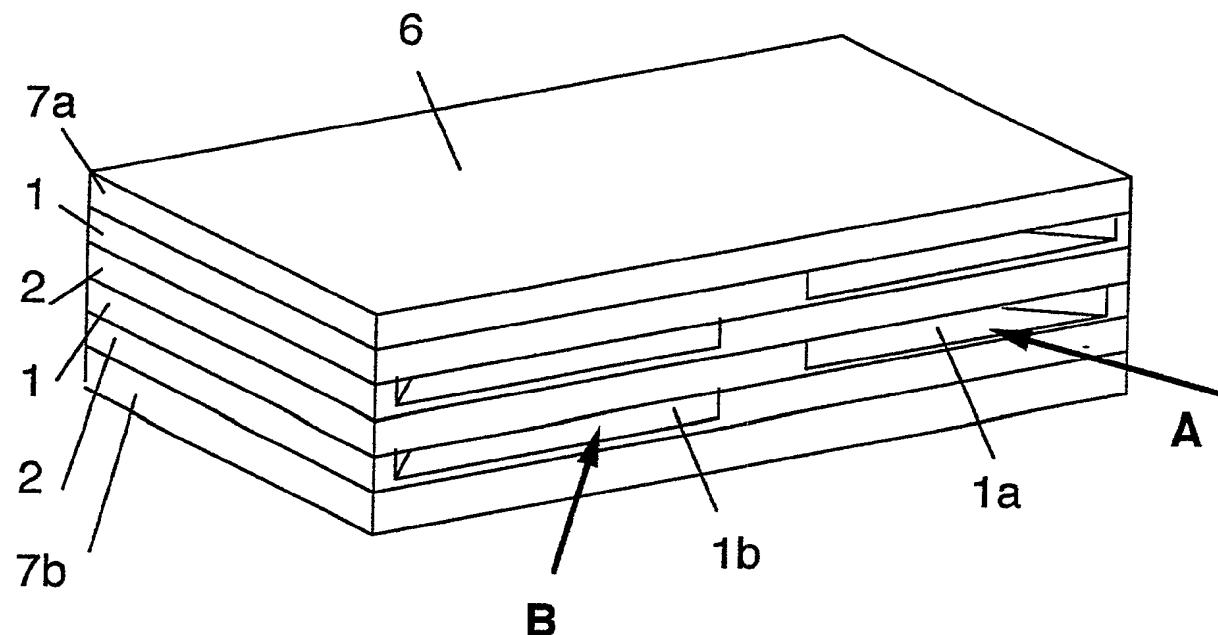


Fig. 8c

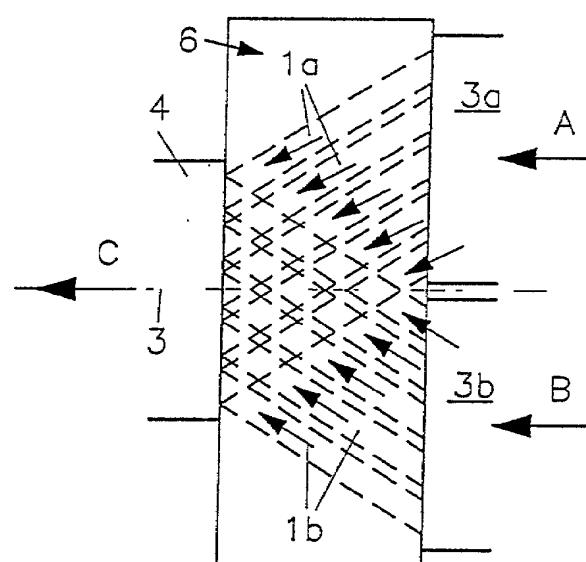


Fig. 8d

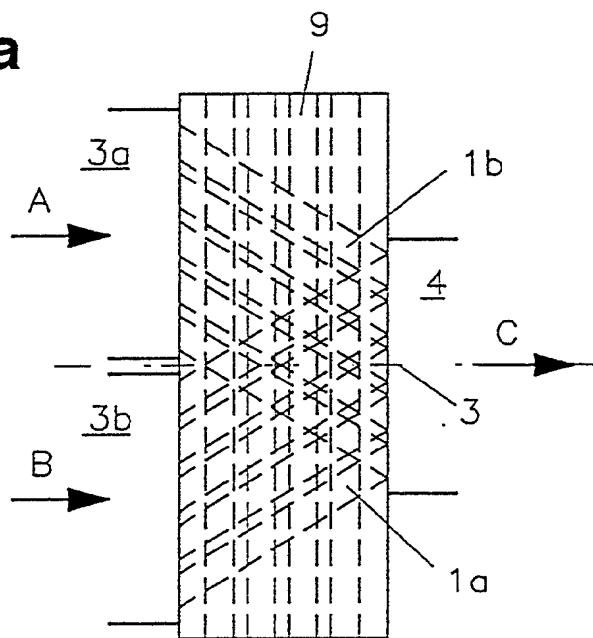
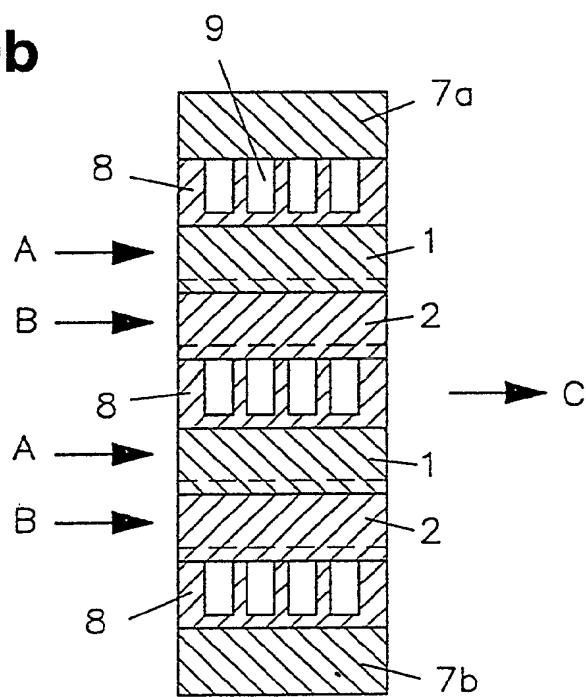
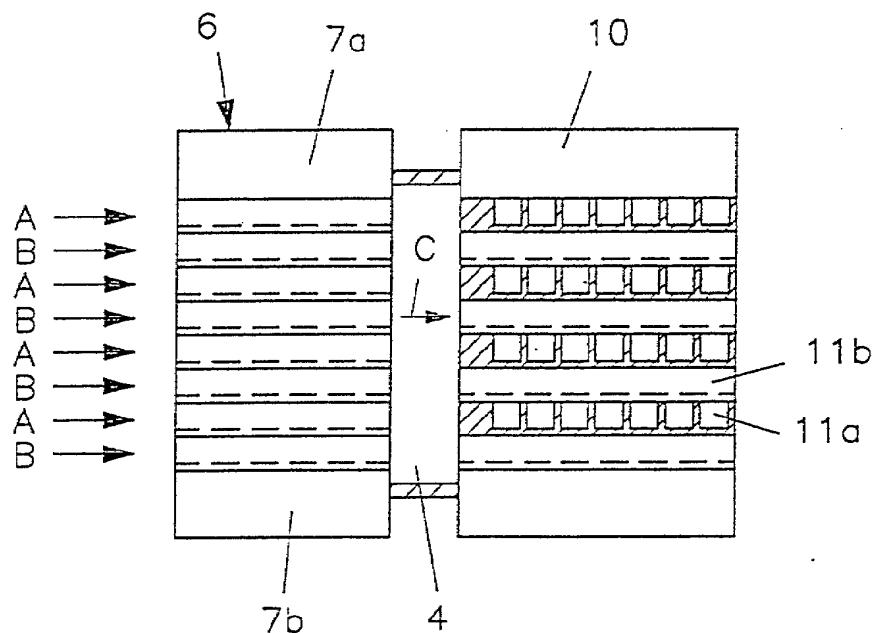
Fig. 9a**Fig. 9b**

Fig. 10a**Fig. 10b**